

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number.: 09-262470

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 37/00

(21)Application number : 08-074544

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 28.03.1996

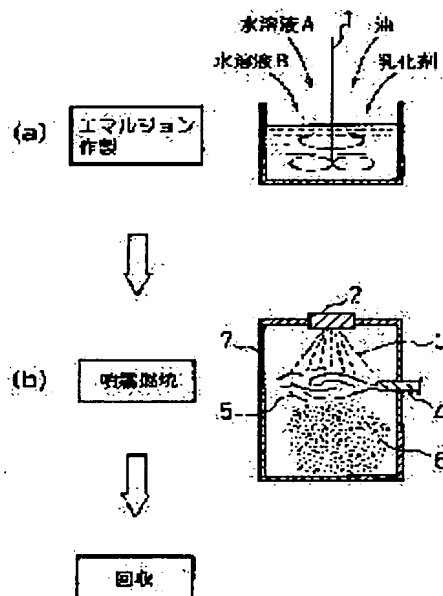
(72)Inventor : YAMASHITA KOICHI
MURACHI MIKIO
SUGIYAMA MASAHIKO
TAKATORI KAZUMASA
WATANABE NAOYOSHI
KAMIYA NOBUO

(54) PRODUCTION OF NOBLE METAL-CONTAINING COMPLEX OXIDE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method enabling to produce a noble metal-containing complex oxide catalyst, especially improving collection efficiency and also enhancing the durability of the catalyst and catalyst characteristics in a favorable cost.

SOLUTION: A suspension in which a raw material containing noble metal being a component of the noble metal-containing complex oxide and other metals is suspended in a combustible liquid, or an emulsion in which a liquid dissolved the above mentioned raw material in a solvent is emulsified into a combustible liquid, is produced and this suspension or emulsion is atomized and burned in an oxygen-containing atmosphere. Also the noble metal-containing complex oxides obtained after the result of atomizing and burning are introduced on a catalyst carrier and adsorbed on it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3373723

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-262470

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	Z A B		B 0 1 J 23/58	Z A B A
B 0 1 D 53/94			37/00	B
B 0 1 J 37/00			B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-74544

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 山下 公一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

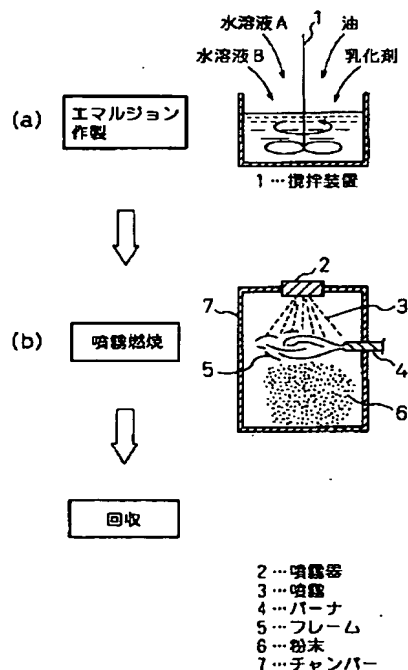
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、貴金属含有複合酸化物触媒の製造に関し、特に捕集効率を改善し、かつ耐久性および触媒特性の向上を図った貴金属含有複合酸化物触媒をコスト的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 貴金属含有複合酸化物の成分である貴金属及びその他の金属を含む原料を可燃性液体中に懸濁させたサスペンション、または上記原料を溶媒に溶解させた溶液を可燃性液体中に乳濁させたエマルジョンを作製し、このサスペンションまたはエマルジョンを酸素を含む雰囲気中で噴霧燃焼させることを特徴とし、また、噴霧燃焼の結果得られる貴金属含有複合酸化物を触媒担体上に導き、吸着させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属含有複合酸化物の成分である貴金属及びその他の金属を含む原料を可燃性液体中に懸濁させたサスペンション、または上記原料を溶媒に溶解させた溶液を可燃性液体中に乳濁させたエマルジョンを作製し、このサスペンションまたはエマルジョンを酸素を含む雰囲気中で噴霧燃焼させることを特徴とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項2】 請求項1において噴霧燃焼の結果得られる貴金属含有複合酸化物を触媒担体上に導き、吸着させることを特徴とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貴金属含有複合酸化物触媒の製造に関し、特に捕集効率を改善し、かつ耐久性および触媒特性の向上を図った貴金属含有複合酸化物触媒をコスト的に有利に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車等の排ガス浄化用触媒は、触媒成分としては白金・パラジウム・ロジウムなどの貴金属が単独あるいは組み合わせて用いられており、通常、触媒担体に担持された構成とされている。しかしながら、これらのうちロジウムは資源的に豊富ではなく、また価格面からも高価である。またパラジウムは白金に比べ耐熱性に優れているものの、ガソリン中の鉛や潤滑油中のリンなどに対する耐被毒性が著しく劣る。このため、ロジウムに比べまだ資源的に余裕のある白金が必須成分となっている。

【0003】しかし、白金は高温のリーン雰囲気中で酸化され、シンタリングにより表面積が減少して触媒成分としての活性が著しく低下してしまう問題がある。さらに、欧州ステップIII 規制や $\lambda = 1$ 規制等の排気規制強化への対応により、排気温度が上昇するため、触媒の耐熱性向上が要求されている。現行のPt/A1₂O₃系触媒では、高温でのリーン雰囲気下で著しく浄化性能が低下し、これを満足することはできない。

【0004】本発明者は、特願平7-184134号で排ガス浄化用触媒としてアルカリ土類金属またはIIIA族元素からなる高耐熱性複合酸化物系を提案してきた。これら複合酸化物を製造する方法としてゾル-ゲル法が知られている。しかし、貴金属を含む複素酸化物をゾル-ゲル法で製造する場合には、金属酸化物または水酸化物の濃厚なゾルをゲルに変え、これを乾燥後、仮焼して酸化物を得るもので、貴金属の錯体や金属アルコキンドを用いる必要がある。また、乾燥の前に脱脂炉での処理が必要（特に大量合成時）となり、これら処理コストは通常、非常に高価である。このため、より低廉な複合酸化物の製造方法が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ゾル-ゲル法に代わるコスト的に有利な製造方法を検討し、複合酸化物をより微粒化し、かつ捕集効率の向上を可能とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、前記複合酸化物の微粒子化を検討し、触媒酸化物のサスペンションまたはエマルジョンを噴霧燃焼し、かつ捕集効率を向上して粉末を回収することを可能とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、前記微粒子の捕集効率向上を検討し、キャリアーガスと共に微粒子を流動層に供給し、流動層で担体粒子へ吸着することによって直接的に貴金属含有複合酸化物触媒を得る製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、貴金属含有複合酸化物の成分である貴金属及びその他の金属を含む原料を可燃性液体中に懸濁させたサスペンション、または上記原料を溶媒に溶解させた溶液を可燃性液体中に乳濁させたエマルジョンを作製し、このサスペンションまたはエマルジョンを酸素を含む雰囲気中で噴霧燃焼させることを特徴とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法によって達成される。また、上記の目的は、前記噴霧燃焼の結果得られる貴金属含有複合酸化物を触媒担体上に導き、吸着させることを特徴とする貴金属含有複合酸化物触媒の製造方法によっても達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、高価な貴金属の錯体や金属アルコキンドを用いることなく、安価な貴金属水溶液等を使用できるので、低コスト化が図れる。なお、得られた触媒の浄化性能、耐久性はゾル-ゲル法と同等である。また、貴金属含有複合酸化物触媒同士の反応を抑止するためには触媒担体と混合することが有効であるが、本発明では後で担体と混合する必要がなく、一連の工程で実用的な触媒が得られる。また、担体に吸着させることにより収率も向上する。

【0008】貴金属およびその他の金属を含む原料としては、それらの金属元素でもよく、あるいは金属塩でもよい。可燃性液体としては、灯油、ケロシン、ガソリン等の油等が挙げられる。サスペンションを作成するには、上記貴金属およびその他の金属を含む原料を可燃性液体中に懸濁させる。一方、エマルジョンを作製するには、上記貴金属およびその他の金属を含む原料を溶媒に溶解して溶液として、該溶液を可燃性液体中に乳濁させる。エマルジョン作製の際の溶媒としては、水、有機溶媒等が挙げられ、可燃性液体に溶液を乳濁させるには、乳化剤を添加する。

【0009】また、エマルジョンとして、可燃性液体中に上記原料が溶媒に溶解した溶液が乳濁すると共に、該可燃性液体中に上記原料が懸濁したもの、すなわちエマルジョン状態とサスペンション状態とが共存するものも

利用することができる。また、サスペンションまたはエマルジョンを噴霧燃焼させる雰囲気は、酸素を含有する雰囲気とする。この雰囲気中でサスペンションまたはエマルジョンを噴霧する方法としては、サスペンションまたはエマルジョンを酸素含有ガスと共に噴霧する方法、あるいは酸素が存在する雰囲気（ガス）中にサスペンションまたはエマルジョンを噴霧する方法がある。その中でも、酸素含有ガスと共にサスペンションまたはエマルジョンを噴霧する方法の方が、反応効率が高く、望ましい。

【0010】以下貴金属含有複合酸化物の成分である貴金属およびその他の金属の水溶液を油、乳化剤と混合してエマルジョンを作製し、このエマルジョンを酸素を含む雰囲気中で噴霧燃焼させる例（エマルジョン燃焼法）について説明する。このエマルジョン燃焼法では、特に安価な貴金属水溶液等を使用できるため、更に低コスト化が図れる。

【0011】本発明のエマルジョン燃焼法は、図1に示すように、図1(a)のエマルジョン作成工程では、触媒としての貴金属酸化物の原料金属塩溶液として（A、B溶液）と、これと混和しない油と、さらに安定剤として乳化剤を添加し攪拌装置1によって攪拌し分散系を形成する。次に、ホモジナイザによって、乳化によりほとんど均一な分散度を有するエマルジョンとする。この時のエマルジョン粒子径は、1~30 μ mになるように調整する。乳化剤としては、好ましくは分散粒子間の凝集合体が発生しないように、両者の集合化を起こさないアニオン活性剤または非イオン活性剤を選定する。この乳化剤は、分散粒子と溶液の界面張力をできるだけ低下し、かつ保護膜としての機能を有するものであれば良く、より好ましくは、この乳化剤は界面に錯化合物を生成するような活性剤であればよい。また、乳化剤の量は分散粒子の表面を、十分に単分子層として覆うに見合った量でよい。この工程で得られるエマルジョンの状態は、図2(a)に示されるように、金属塩水溶液8と油9が均一に分散している。

【0012】次に、このエマルジョンを、図1(b)に示すようにエマルジョンを噴霧し、燃焼する工程に供給する。チャンバー7には噴霧器2とバーナ4が設けられ、図2(b)に示すように、エマルジョンは噴霧器2から、キャリアーガスとしてN₂ガス等とともに噴霧される。この時、エマルジョン粒子は油9に覆われた金属塩水溶液8からなるアトマイズ粒子の噴霧3となり、フレイム5に吹きつけられ燃焼する。燃焼用バーナ4は、エマルジョン粒子の燃焼のためのO₂を供給し、水素を発生させるため合成燃料を使用する流通式またはバッチ式燃焼炉でよく、フレイム温度としては、好ましくは約2000℃程度の高温を発生するものであればよい。

【0013】本発明では、前記フレイム中にケロシン等の油で覆われたエマルジョンのアトマイズ粒子を吹きつ

け、この粒子自体を燃焼させるもので、そのため粒子自体は一旦着火されるとそれ自体の油膜の燃焼が誘発される。この発熱によって、高温に晒されたアトマイズ粒子の内部の金属塩水溶液は、熱分解し分子状態となって合成反応を起こし、核を形成する。その後、冷却中に核生成、成長過程を繰り返し、複合酸化物の微粒子（1 μ m以下）として粉末6が生成する。図2(c)に示す本発明による粉末10は、前述の気相における合成反応を利用するため、生成粉末の結晶性および粒径の制御は比較的容易であり、触媒特性として非表面積の高く、かつ形状が球形で結晶安定性を有する粉末が得られる。さらに、本発明の方法において、エマルジョン噴霧の燃焼特性、特に高温化およびチャンバー雰囲気調整による熱分解反応のコントロールによって、その結果としての得られる粉末の結晶性および安定性が優れた複合酸化物の製造を可能とする。

【0014】次に、本発明の前記複合酸化物の微粒子の捕集方法について説明する。本発明の微粒子の捕集装置としての流動層を図3に示す。この図で、下部より前記微粒子はキャリアーガスと共に、微粒子・キャリアーガス供給管13から流体として流量制御器19でコントロールされて吹き上げ、流動層装置12内で担体粒子11が流動層を形成する。この時、熱媒体の担体粒子径は、好ましくは0.5~5mm ϕ のである。流動層では、壁面への激しい衝突によって、熱伝達がよく、さらに外部冷却として流動装置12に冷却水入口16と冷却水出口17が設けられ循環水を通してしている。前記微粒子を流動装置12内で十分に冷却するには、通常では室温水で十分であるが、必要により氷水や有機冷媒を使用してもよい。この冷却によって、微粒子は担体粒子に接触を繰り返しながら、担体粒子上に吸着・捕集される。この工程で、担体と前記複合酸化物の微粒子が均一に合体した触媒の形態で捕集されることになる。

【0015】この時、流動状態を維持するためには、下部から適当な量のキャリアーガスを継続して供給する必要があり、キャリアーガス量が不足する場合には、追加としてバッファガスを供給するために、または微粒子の吸着が不十分の時には、再循環をして捕集率の向上をはかるために追加キャリアーガス供給または再循環管14が並列に設けられている。この追加キャリアーガスを冷却することによって冷却を促進してもよい。

【0016】なお、流動状態の開始および終了時の供給口の開閉は、鉄ボール15の流体流による上下動によってなされる。なお、本装置は複数または多段に設けてもよく、冷却が不足する時には層内部に別のコイル状冷却管を設けてもよい。上記の本発明の超微粒子捕集では、超微粒子を含むキャリアーガスの冷却をいかに効率よく行うかが重要であり、流動層はこのための熱交換装置としてきわめて優れている。従来、超微粒子捕集装置として流動層が適用されなかったのは、熱媒体と捕集した超

微粒子との分離をするための新たな工程を必要とする点にあったと考えられる。本発明では、捕集した超微粒子と熱媒体（担体酸化物）の分離は必要なく、捕集効率の向上による効果を最大限に享受できる。従来の金属の邪魔板に微粒子を含むキャリアガスを衝突させ、微粒子を捕集する方法では、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下では捕集効率は50%をはるかに下回っていた。これに対して、本発明の以上の製造方法では、触媒としての微粒子の捕集効率は向上し、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子でも70%以上の捕集を可能とし、かつ微粒子の生成量が所要の担体量および担

10 持量から計算され、簡単にコントロールされる。以下に、本発明の実施例について説明する。

【0017】

【実施例】

実施例1

本実施例は $\text{Ba}, \text{PtO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Ba, PtO_2 はエマルジョン燃焼法で合成) についてのものである。37.3gの $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を200gのイオン交換水に溶かして溶液A1とした。4wt%のジニトロジアンミンPt硝酸水溶液174gを溶液A1に加えて溶

液B1とした。溶液B1にケロシン180gとソルビタンモノラウレート（界面活性剤）7.2gを加えて溶液C1とした。溶液C1をホモジナイザで10分間混合してエマルジョン溶液D1とした。

【0018】

エマルジョン溶液D1を噴霧器を備えた流通式の燃焼炉に液体ポンプにより導入した。燃焼炉には10l/minの窒素（キャリアー）と約20l/minの酸素（燃焼用）を導入した。溶液D1の供給量と酸素供給量を調節して燃焼温度を1100℃とした。燃焼炉の下流に設けたステンレス製のじゃま板および紙製のフ

10 ルターにより、生成した複合酸化物粉末E1を捕集した。5.31gの粉末E1と94.61gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢でよく混合して実施例触媒1を得た。

【0019】実施例2

本実施例は $\text{Sr}, \text{PtO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sr, PtO_2 はエマルジョン燃焼法で合成) についてのものである。37.3gの $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を200gのイオン交換水に溶かして溶液A2とした。4wt%のジニトロジアンミンPt硝酸水溶液174gを溶液A2に加えて溶

液B2とした。溶液B2にケロシン180gとソルビタンモノラウレート（界面活性剤）7.2gを加えて溶液C2とした。溶液C2をホモジナイザで10分間混合してエマルジョン溶液D2を得た。エマルジョン溶液D2を噴霧器を備えた流通式の燃焼炉に液体ポンプにより導

入した。燃焼炉には10l/minの窒素（キャリアー）*

*と約20l/minの酸素（燃焼用）を導入した。溶液D2の供給量と酸素供給量を調節して燃焼温度を1150℃とした。燃焼炉の下流に設けたステンレス製のじゃま板および紙製のフィルターにより、生成した複合酸化物粉末E2を捕集した。4.11gの粉末E2と95.89gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢でよく混合して実施例触媒2を得た。

【0020】比較例1

本比較例は、 $\text{Ba}, \text{PtO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Ba, PtO_2 はゾルゲル法で合成) についてのものである。20gの PtCl_4 をエタノール200gに溶かして溶液O1とした。溶液O1にNaエトキシド $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ のエタノール溶液（10wt%）を40g加えてさらに5時間還流してPtアルコキシド溶液とした。溶液P1にBaエトキシド $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ のエタノール溶液（10wt%）を541gを加えて溶液Q1とした。溶液Q1にイオン交換水120gを加えて沈殿を得た。窒素雰囲気中、200℃で一昼夜乾燥・脱脂後、1000℃、5時間焼成して粉末R1を得た。5.31gのR1粉末と94.61gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢でよく混合して比較例触媒1を得た。

【0021】比較例2

本比較例は、 $\text{Sr}, \text{PtO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sr, PtO_2 はゾルゲル法で合成) についてのものである。20gの PtCl_4 をエタノール200gに溶かして溶液O2とした。溶液O2にNaエトキシド $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ のエタノール溶液（10wt%）を40g加えてさらに5時間還流してPtアルコキシド溶液とした。溶液P2にSrエトキシド $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ のエタノール溶液（10wt%）を423gを加えて溶液Q2とした。溶液Q1にイオン交換水120gを加えて沈殿を得た。窒素雰囲気中、200℃で一昼夜乾燥・脱脂後、1000℃、5時間焼成して粉末R2を得た。5.31gのR2粉末と94.61gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢でよく混合して比較例触媒2を得た。

【0022】以上の実施例触媒および比較例触媒をX線回折分析したところ、全ての触媒で、Pt金属の回折ピークは認められなかった。以下に、性能評価方法について説明する。上記の触媒をCIP（常温静水圧プレス）にて加圧後、粉碎し、1.7~1.0mmに成型した。性能評価の前に1000℃、10時間の耐久処理を行った。耐久処理ガス組成（A/F=16相当）を表1に示す。

【0023】

【表1】

O_2	CO	C_2H_4	NO	CO_2	H_2O	N_2
1.50%	0.10%	0.057%	0.25%	14.50%	10%	バランス

【0024】次に常圧流通式反応装置を使用して、浄化 50 率を測定した。浄化率測定ガス組成（ストイキ相当）を

表2に示す。

【0025】

*【表2】

*

O ₂	CO	C ₂ H ₆	NO	CO ₂	H ₂ O	N ₂
0.30%	0.20%	0.067%	0.20%	14.50%	10%	バランス

【0026】この時の浄化率測定ガスの流量は5 L/min である。触媒重量は2.0 g (Pt重量: 0.025 g = 2 × 0.0125) である。各触媒床温度を500 °C, 450 °C, 400 °C, 350 °C, 300 °C, 250 °Cとして、各温度で定常状態での浄化率を測定した。浄化率の定義は下記のとおりである。

浄化率 = [(入りガス濃度 - 出ガス濃度) / 入りガス濃度

※度] × 100

次に触媒床温度と浄化率をプロットし浄化率50%となる温度(これをTHC-T50<C₂H₆成分>, NO-T50<NO成分>と記す)を求めた。結果を表3にまとめて示す。

【0027】

【表3】

	触 媒	組 成	HC-T50	NO-T50
実施例1	Ba ₂ PtO ₆ /Al ₂ O ₃ (エマルジョン)	Ba ₂ PtO ₆ :5.39wt%	388°C	377°C
実施例2	Sr ₂ PtO ₆ /Al ₂ O ₃ (エマルジョン)	Sr ₂ PtO ₆ :4.11wt%	404°C	396°C
比較例1	Ba ₂ PtO ₆ /Al ₂ O ₃ (ゾル-ゲル)	Ba ₂ PtO ₆ :5.39wt%	399°C	388°C
比較例2	Sr ₂ PtO ₆ /Al ₂ O ₃ (ゾル-ゲル)	Sr ₂ PtO ₆ :4.11wt%	410°C	406°C

【0028】表3から実施触媒は比較触媒と同程度の浄化性能を有していることがわかる。

【0029】実施例3

本実施例は、エマルジョン燃焼による微粒子を流動層によって、担体酸化物に直接吸着させ捕集したものである。①Ba₂PtO₆/Al₂O₃ (Ba₂PtO₆はエマルジョン燃焼法で合成) については、37.3 gのBa(NO₃)₂を200 gのイオン交換水に溶かして溶液A1とした。4 wt%のジニトロジアンミンPt硝酸水溶液174 gを溶液A1に加えて溶液B1とした。溶液B1にケロシン180 gとソルビタンモノラウレート(界面活性剤)7.2 gを加えて溶液C1とした。溶液C1をホモジナイザで10分間混合してエマルジョン溶液D1とした。エマルジョン溶液D1を噴霧器を備えた流通式の燃焼炉に液体ポンプにより導入した。燃焼炉には10 l/minの窒素(キャリアー)と約20 l/minの酸素(燃焼用)を導入した。溶液D1の供給量と酸素供給量を調節して燃焼温度を1100 °Cとした。470 gのγ-Al₂O₃を流動層とする捕集器により、酸化物粉末F1を回収した。粉末合成終了後、炉内に付着した酸化物粉末H1を回収し、これを前記γ-Al₂O₃に混合して、実施例触媒を得た。

【0030】さらに、②Sr₂PtO₆/Al₂O₃ (Sr₂PtO₆はエマルジョン燃焼法で合成) については、37.3 gのBa(NO₃)₂を200 gのイオン交換水に溶かして溶液A2とした。4 wt%のジニトロジアンミンPt硝酸水溶液174 gを溶液A2に加え

て溶液B2とした。溶液B2にケロシン180 gとソルビタンモノラウレート(界面活性剤)7.2 gを加えて溶液C2とした。溶液C2をホモジナイザで10分間混合してエマルジョン溶液D2を得た。エマルジョン溶液D2を噴霧器を備えた流通式の燃焼炉に液体ポンプにより導入した。燃焼炉には10 l/minの窒素(キャリアー)と約20 l/minの酸素(燃焼用)を導入した。溶液D2の供給量と酸素供給量を調節して燃焼温度を1150 °Cとした。

【0031】1050 gのγ-Al₂O₃を流動層とする捕集器により、酸化物粉末F2を回収した。粉末合成終了後、炉内に付着した酸化物粉末H2を回収し、これを前記γ-Al₂O₃に混合して、実施例触媒を得た。比較例触媒は、ゾル-ゲル法によって製造したもので、③前記比較例触媒1および④前記比較例触媒2と同様のものである。また、性能評価方法も前記と同様に、上記の触媒をCIP(常温静水圧プレス)にて加圧後、粉碎し、1.7~1.0 mmに成型した。性能評価の前に1000 °C、10時間の耐久処理を行った。耐久処理ガス組成(A/F=16相当)を前記表1と同様である。次に常圧流通式反応装置を使用して、浄化率を測定した。その結果では、実施例触媒①、②は比較触媒③、④と同程度の浄化性能を有していることがわかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の複合酸化物触媒の製造方法は、サスペンションまたはエマルジョンを燃焼させる方法によって合成するので、コスト的に有利である。その中で

もエマルジョンを利用した場合には、更にコスト的に有利である。また、上記サスペンションまたはエマルジョンを燃焼させる方法に流動層による捕集を組み合わせることによって、酸化物微粒子の捕集効率を向上し、担体酸化物上に複合酸化物を直接的に吸着するため、製造工程の簡略化ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るエマルジョン燃焼法の概要を示す図である。

【図2】本発明に係るエマルジョン燃焼法の状態を示し、(a) エマルジョン状態、(b) エマルジョン噴霧状態、(c) 粉末状態である。

【図3】本発明に係る合成した微粒子を捕集するための流動層の概要を示す図である。

【符号の説明】

1…攪拌装置

2…噴霧器

* 3…噴霧

4…バーナ

5…フレイム

6…粉末

7…チャンバー

8…金属塩水溶液

9…油

10…粉末

11…担体粒子

12…流動層装置

13…超微粒子、キャリアーガス供給管

14…追加キャリアーガス供給または再循環管

15…鉄製ボール

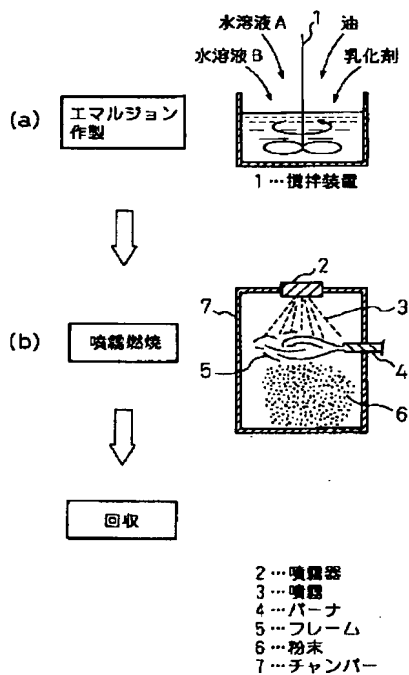
16…冷却水入口

17…冷却水出口

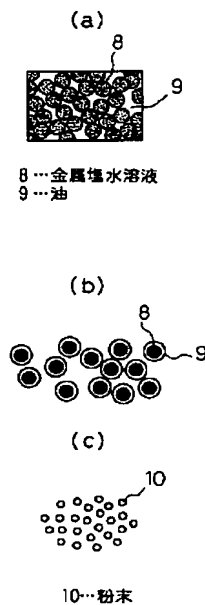
18…排気または再循環

* 19…流量制御器

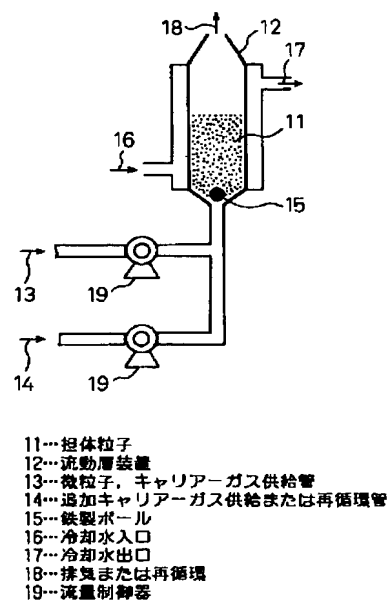
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 村知 幹夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 杉山 雅彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(7)

特開平9-262470

(72)発明者 鷹取 一雅

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 渡辺 直義

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 神谷 信雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)